

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХІІІ. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЛИЛ-
 2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ (ФУРФУРИЛ) АМИДОВ
 БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Г. О. ТОРОСЯН, Р. С. МКРТЧЯН, Т. Р. МЕЛИКЯН,
 К. Ц. ТАГМАЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Установлено, что аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды бензойных кислот подвергаются внутримолекулярной циклизации почти с количественным выходом. Показано, что циклизация протекает самопроизвольно. Щелочным гидролизом продуктов циклизации получен тетрагидроизоиндолин.

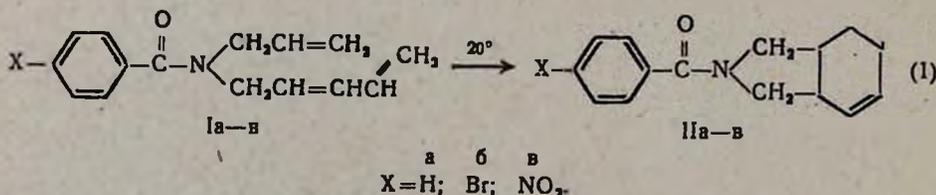
Табл. 2, библ. ссылок 3.

Аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды алифатических карбоновых кислот подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием 2-ацетил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолинов [1, 2].

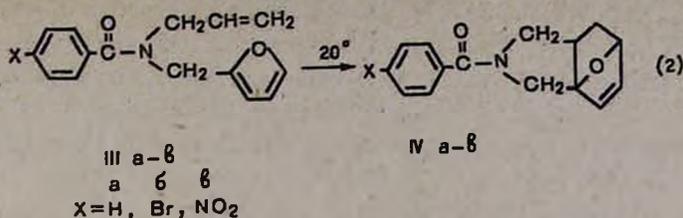
С целью расширения области применения в настоящей работе синтезированы и изучены аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амиды бензойных кислот Iа-в и IIIа-в.

Циклизация этих амидов происходит исключительно легко. Заместители Вг и NO₂ в пара-положении настолько облегчают циклизацию, что не удастся выделить исходные амиды I б, в и III б, в, получают продукты циклизации.

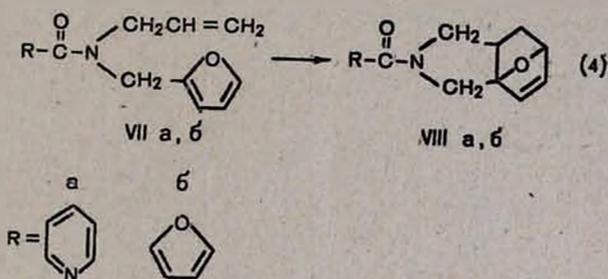
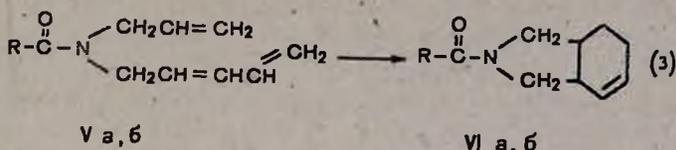
Циклизация амидов I а-в приводит к образованию 2-бензамидо-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолинов II а-в



а амидов III а-в—2-бензамидо-3а,4,5,7а-тетрагидро-5,7а-эпоксиизоиндолинов IV а-в

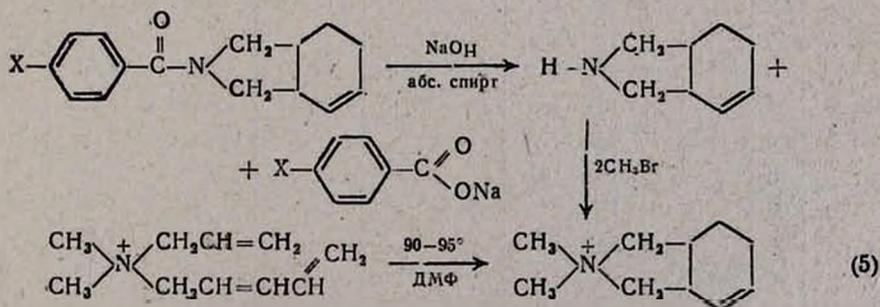


Подвергнуты внутримолекулярной циклизации амиды никотиновой (Va, б) и фуранкарбоновой кислот (VII a, б).



Циклизация осуществлена нагреванием амидов или их спиртовых растворов (табл. 2). Исходные амиды получены взаимодействием хлорангидридов соответствующих кислот с аллил-2,4-пентадиениламином или аллилфурфуриламином (табл. 1). Индивидуальность продуктов циклизации установлена с помощью ТСХ, состав и строение — данными элементного, УФ спектрального анализов, а также химическим путем.

На примере амидов IIa и IIб показано, что при щелочном гидролизе получают 3a,4,5,7a-тетрагидронориндолин и натриевая соль соответствующей бензойной кислоты.



Индивидуальность 3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина установлена ТСХ и ГЖХ, состав и строение—элементным и ИК спектральным анализами, а также отсутствием депрессии температуры плавления бромистой соли диметил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина в смеси с известным образцом, полученным встречным синтезом (схема 5).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, УФ спектры—на спектрофотометре «Spectord uv-vis». ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol uv-254» (проявление — парами йода), ГЖХ — на хроматографе «Хром-31» (колонка—агнезон 5%, твин 10% на целите, скорость He 60—80 мм/мин, $l=1$ мм, $D=6$ мм).

Синтезы исходных и циклизированных амидов проведены по [2] (табл. 1, 2).

Таблица 1

Исходные амиды

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %		УФМ, нм
					найдено	вычислено	
Ia	95	170—172/3	1,0362	1,5570	6,11	6,17	220
Va	90	178—180/5	1,0702	1,5742	12,52	12,28	215
Vб	90	174—175/3	1,0899	1,5472	6,52	6,45	215
IIIa	95	155—158/2	1,1289	1,5605	5,60	5,81	220
VIIa	90	197—199/5	1,1537	1,5722	11,46	11,57	210
VIIб	90	176—177/5	1,1723	1,5448	6,02	6,06	220

Таблица 2

Продукты циклизации

Соединение	Выход, %	Прод. нагрев., час	Т. пл., °С	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, %	
							найдено	вычислено
IIa	90	4—6	гигроскоп.	195—196/2	1,1011	1,5622	6,20	6,17
IIб	95	—	125—126	—	—	—	4,72	4,58
IIв	95	—	174—175	—	—	—	10,74	10,29
VIa	90	10—12	гигроскоп.	195—197/5	1,1000	1,5712	12,61	12,28
VIб	90	10—12	105—106	190—191/3	1,1817	1,5584	6,54	6,45
IVa	95	4—6	115—117	—	—	—	5,89	5,80
IVб	90	—	127—128	—	—	—	9,60	9,49
IVв	90	—	152—154	—	—	—	4,61	4,34
VIIIa	95	10—12	137—138	—	—	—	11,60	11,57
VIIIб	95	10—12	129—130	—	—	—	6,10	6,06

Щелочной гидролиз 2-бензамидо-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина (IIa). Взаимодействием 6 г (0,027 моля) IIa с 1,5 г (0,038 моля) NaOH в 20 мл абс. спирта получено 2,9 г (90%) 3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолина, т. кип. 74—75°/5 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9157. Найдено %: N 11,20. C₈H₁₃N. Вычислено %: N 11,38. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640, 3020—циклогексеновое кольцо. Пикрат, т. пл. 103—104°. Найдено %: N 16,12. C₁₄H₁₆N₄O₇. Вычислено %: N 15,91. Бромистый диметил-3а,4,5,7а-тетрагидроизоиндолин, т. пл. 197—198°. Не дает депрессию температуры плавления смеси с известным образцом.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СХХХІІІ. ԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԼԻԼ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ(ՅՈՒՐ-
ՅՈՒՐԻԼ)ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐՄՈՒԼԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼՈՒՄ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Ս. ՄԿՐՏՅԱՆ, Տ. Ռ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ,
Կ. Մ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է բենզոյական թթուների ալիլ-2,4-պենտադիենիլ(ֆուրֆուրիլ)ամիդների ցիկլման ուսումնասիրմանը: Ցույց է տրված, որ ցիկլումը կատարվում է ինքնաբերաբար: Ստացված միացությունների կառուցը հաստատված է ֆիզիկա-քիմիական եղանակներով: Ցիկլման պրոդուկտների հիմնային հիդրոլիզի արդյունքում ստացվել է տետրահիդրոիզոինդոլին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

СХХХІІІ. INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF ALLYL-2,4-PENTADIENYL-
(FURFURYL)BENZOIC ACID AMIDES

G. H. TOROSSIAN, R. S. MKRTCHIAN, T. R. MELIKIAN,
K. Ts. TAHMAZIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that allyl-2,4-pentadienyl(furfuryl)benzoic acid amides undergo intramolecular cyclization on heating.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, Т. Р. Меликян, Арм. хим. ж., 29, 90 (1976).
2. А. Т. Бабалян, Т. Р. Меликян, Г. О. Торосян, Р. С. Мкртчян, К. Ц. Тагмазян, Арм. хим. ж., 29, 388 (1976).
3. К. Ц. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабалян, ЖОрХ, 10, 202 (1974).